


PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

刊行物 1

<p>(51) 国際特許分類 C08L 9/00, C08K 3/36, 3/04, 5/54, B60C 1/00 // (C08L 9/00, 71:00)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/39055 (43) 国際公開日 1997年10月23日(23.10.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01333 (22) 国際出願日 1997年4月17日(17.04.97) (30) 優先権データ 特願平8/119689 1996年4月17日(17.04.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中村昌生(NAKAMURA, Masao)(JP/JP) 〒211 神奈川県川崎市幸区古市場二丁目78番40号 Kanagawa, (JP) 高岸幸雄(TAKAGISHI, Yukio)(JP/JP) 〒210 神奈川県川崎市川崎区京町三丁目1番2号412 Kanagawa, (JP) 稲垣克己(INAGAKI, Katsumi)(JP/JP) 〒247 神奈川県横浜市栄区元大橋一丁目47番29号 Kanagawa, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigenaki) 〒116 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティ-001号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 (A)10200950109 </p>
<p>(54)Title: RUBBER COMPOSITION (54)発明の名称 ゴム組成物 (57) Abstract A rubber composition prepared by incorporating 100 parts by weight of a diene rubber with 0.1 to 25 parts by weight of a polyether polymer.</p>		

2

(57) 要約

ジェン系ゴム (i) 100重量部に対して、ポリエーテル系重合体 (ii) 0.1~25重量を含有せしめてなるゴム組成物が提供される。

参考情報

PCITに基づいて公開される特許出願のパンフレット第一頁に記載されたPCIT照会照を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	CA	カナダ	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	CH	スイス	MD	モルドバ共和国	TD	チャド
BE	ベルギー	CM	カメルーン	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CD	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	AZ	アゼルバイジャン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

WO 97/39855

PCT/JF97/01333

1

明細書

ゴム組成物

5 技術分野

本発明は、ゴム組成物に関し、さらに詳しくは、耐発熱性、引張強度及び加工性に優れるゴム組成物に関する。本発明のゴム組成物は、発熱性が低いため、転動抵抗が小さい自動車タイヤ用ゴム材料として好適である。また、本発明は、このような優れた諸特性を有するゴム組成物の原料などとして有用な新規なポリエーテル系重合体に関する。

背景技術

近年、省資源や環境対策などが重視されるにつれて、自動車の低燃費化に対する要求は、ますます厳しくなり、自動車タイヤについても、転動抵抗を小さくすることにより、低燃費化に寄与することが求められている。タイヤの転動抵抗を小さくするには、一般に、発熱性の低い加硫ゴムを与えることができるゴム材料を使用することが有効である。

20 一般に、タイヤ用ゴム材料としては、天然ゴム（NR）、ポリブタジエン（BR）、ポリイソプレン（IR）、スチレン・ブタジエン共重合ゴム（SBR）などのジエン系ゴムに、カーボンブラックを配合したゴム組成物が汎用されている。しかしながら、ジエン系ゴムにカーボンブラックを配合したゴム組成物は、耐発熱性が十分

25 ではない。

そこで、従来、耐発熱性を改善するために、ジエン系ゴムに、補

4

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

2

5 強剤として、カーボンブラックに替えてシリカを配合したゴム組成物をタイヤ用ゴム材料として用いることが提案されている。ところが、シリカ配合ゴム組成物は、カーボンブラック配合ゴム組成物に比べて加工性が悪いために十分な耐発熱性を発揮できず、しかも引張強度などが十分でないなどの問題点を有していた。この原因の一つは、ジエン系ゴムに対するシリカの親和性がカーボンブラックよりも小さいために、加工性が悪く、かつ、十分な補強効果を発現することができないことにあると考えられている。

10 従来、シリカとジエン系ゴムとの親和性を高めるために、シラン系カップリング剤を使用する方法が提案されている（特開平3-252431号公報、特開平3-252433号公報）。しかしながら、シラン系カップリング剤を用いるだけでは、耐発熱性、引張強度及び加工性の改善の効果が未だ十分ではない。

15 また、シリカとジエン系ゴムとの親和性を高めるために、シリカとの親和性が高い置換基を導入したジエン系ゴムを用いることが検討されている。例えば、乳化重合法によるジエン系ゴムでは、第3級アミノ基を導入したジエン系ゴムが提案されている（特開平1-101344号公報）。アニオン重合法によるジエン系ゴムでは、アルキルシリル基（特開平1-188501号公報）、ハロゲン化
20 シリル基（特開平5-230286号公報）、置換アミノ基（特開昭64-22940号公報）などの極性基を有する置換基を導入したジエン系ゴムが提案されている。しかしながら、これらの極性基を有する置換基を導入したジエン系ゴムは、シリカと混合する際の加工性に劣り、耐発熱性及び引張強度などの特性も十分に改善され
25 ないという欠点を有している。

一方、ポリエーテル系重合体に関しては、ゴム状または樹脂状の

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

3

重合体が知られている。ポリエーテル系重合体ゴムを主成分とする
ゴム組成物としては、例えば、エピクロルヒドリン-アリルグリシ
ジルエーテル共重合ゴム70重量部と低ニトリルゴム30重量部と
からなる紙送り性能に優れプラテンロールに有用なゴム組成物（特
5 開平1-261436号公報）、エピクロルヒドリンゴム50～70
重量%とブタジエンゴム50～30重量%とからなる帯電性に優れ
帯電ローラに好適なゴム組成物（特開平7-164571号公報）、
エピハロヒドリンゴムとシリカとからなる導電性ゴム組成物（特開
10 昭62-112653号公報）、エピクロルヒドリン系ゴムと含水
珪酸とからなる耐酸敗性に優れホース類に好適なゴム組成物（特公
平4-71946号公報）、エピクロルヒドリン-プロピレンオキ
シド系共重合ゴムと含水ケイ酸とからなる耐油性、耐オゾン性、耐
寒性に優れたゴム組成物（特公平5-62147号公報）などが報
告されている。また、樹脂の改質剤として有用なポリエーテル系重
15 合体としては、例えば、ポリオレフィンなどの樹脂の静電放散性を
改良するエチレンオキシドとエピクロルヒドリンとの共重合体（特
開平3-52986号公報）、ABS樹脂などのプラスチック材料
の帯電防止性を改善するエピハロヒドリン共重合ゴム（特公平7-
84564号公報）などが報告されている。しかしながら、従来、
20 これらのポリエーテル系重合体が、ジエン系ゴムとシリカとのゴム
組成物に対して、優れた改質効果を有することは知られていなかっ
た。

発明の開示

25 本発明の目的は、シリカを配合した時に、転動抵抗の指標となる
耐発熱性（低発熱性）に優れ、しかも引張強度や加工性が良好なゴ

6

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

4

ム組成物を提供することにある。

また、本発明の目的は、ジエン系ゴムと補強剤としてのシリカとを含んでなり、耐発熱性、引張強度及び加工性に優れるゴム組成物を提供することにある。

- 6 本発明の他の目的は、このような優れた諸特性を有するゴム組成物の原料として有用な新規なポリエーテル系重合体を提供することにある。

- 10 本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究を重ねた結果、ジエン系ゴムに特定量のポリエーテル系重合体を配合することにより、シリカとの加工性に優れ、しかも、耐発熱性や引張強度に優れたゴム組成物が得られることを見出した。

- 15 ポリエーテル系重合体としては、2種以上のアルキレンオキシドの共重合体や、アルキレンオキシドと不飽和エポキシドとの共重合体が好ましい。アルキレンオキシドと不飽和エポキシドとの共重合体としては、2種以上のアルキレンオキシドと不飽和エポキシドと、
20 の共重合体が好ましく、この中でも、エチレンオキシド・プロピレンオキシド・不飽和エポキシド三元共重合体がより好ましいが、この三元共重合体は、新規なポリマーである。

- 20 かくして、本発明によれば、ジエン系ゴム(i)100重量部に對して、ポリエーテル系重合体(ii)0.1~25重量を含有せしめてなるゴム組成物が提供される。

また、本発明によれば、上記ゴム組成物に、さらにシリカを含有せしめてなるゴム組成物が提供される。

- 25 さらに、本発明によれば、エチレンオキシド50~98.9重量%、プロピレンオキシド1~35重量%、及び不飽和エポキシド0.1~15重量%からなるエチレンオキシド・プロピレンオキシド・

WO 97/39055

PCT/JF97/01333

5

不飽和エポキシド三元共重合体が提供される。

発明を実施するための最良の形態

ジエン系ゴム (i)

- 5 ジエン系ゴム (i) としては、共役ジエンの単独重合体、2種以上の共役ジエンの共重合体、あるいは少なくとも1種の共役ジエンと該共役ジエンと共重合可能な単量体とのゴム状共重合体であれば格別な限定はないが、共役ジエン単位の含有量が、通常40重量%以上であり、好ましくは50～100重量%、より好ましくは55
10 ～100重量%の範囲の(共)重合体であることが望ましい。

- 本発明においては、耐発熱性、引張強度及び加工性の特性を高度にバランスさせる上で、分子内に極性基を有するジエン系ゴム (i-A) を使用するのが好適である。極性基含有ジエン系ゴム (i-A) の極性基としては、格別な制限はないが、ヘテロ原子を含有する極性基が好適に用いられる。ヘテロ原子としては、周期律表の第2周期ないし第4周期で、かつ、第5B族または第6B族に属する原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子などが挙げられる。これらの中でも、窒素原子と酸素原子が好ましい。ヘテロ原子を有する極性基の具体例としては、ヒドロキシル基、オキシ
20 基、カルボキシル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基などが挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシル基、オキシ基、スルフィド基、
25 ジスルフィド基、イミノ基、アミノ基が好ましく、ヒドロキシル基、アミノ基、オキシ基がさらに好ましく、ヒドロキシル基とアミノ基

8

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

6

が最も好ましい。

かかる極性基を含有するジエン系ゴム ($i-A$) としては、例えば、①共役ジエン単量体単位及び必要に応じてその他の共重合可能な単量体単位を含んでなるジエン系重合体の一部分、好ましくは分子鎖末端に極性基が結合した極性基含有ジエン系ゴム ($i-A-1$)、②共役ジエン単量体単位、極性基含有ビニル系単量体単位、及び必要に応じてその他の共重合可能な単量体単位を含んでなるジエン系ゴム ($i-A-2$) などを挙げることができる。

共役ジエンとしては、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン等が挙げられる。これらの中でも、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエンが好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。これらの共役ジエンは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

極性基含有ビニル系単量体としては、分子内に少なくとも一つの極性基を有する重合性単量体であれば特に制限はされない。具体的には、例えば、アミノ基含有ビニル系単量体、ヒドロキシル基含有ビニル系単量体、オキシ基含有ビニル系単量体などが挙げられ、好ましくはヒドロキシル基含有ビニル系単量体、アミノ基含有ビニル系単量体である。これらの極性基含有ビニル系単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

アミノ基含有ビニル系単量体としては、1分子中に第1級、第2級及び第3級アミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1つのアミノ基を有する重合性単量体が挙げられる。これらの中でも、第3級アミノ基含有ビニル系単量体が特に好ましい。これらのアミノ基

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

7

含有ビニル系単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

第1級アミノ基含有ビニル系単量体としては、例えば、アクリル
アミド、メタアクリルアミド、p-アミノスチレン、アミノメチル
5 (メタ) アクリレート、アミノエチル(メタ) アクリレート、アミ
ノプロピル(メタ) アクリレート、アミノブチル(メタ) アクリレ
ートなどが挙げられる。

第2級アミノ基含有ビニル系単量体としては、例えば、特開昭61
-130355号公報に開示されているアニリノスチレン類；特開
10 昭61-130356号公報に開示されているアニリノフェニルブ
タジエン類；及びN-メチル(メタ) アクリルアミド、N-エチル
(メタ) アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(4
-アニリノフェニル) メタアクリルアミドなどN-モノ置換(メタ)
アクリルアミド類；等が挙げられる。

15 第3級アミノ基含有ビニル系単量体としては、例えば、N, N-
ジ置換アミノアルキルアクリレート、N, N-ジ置換アミノアルキ
ルアクリルアミド、N, N-ジ置換アミノ芳香族ビニル化合物、及
びビリジル基を有するビニル化合物などが挙げられる。

N, N-ジ置換アミノアクリレートとしては、例えば、N, N-
20 ジメチルアミノメチル(メタ) アクリレート、N, N-ジメチルア
ミノエチル(メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピ
ル(メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノブチル(メタ)
アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ) アクリレ
ート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ) アクリレート、N,
25 N-ジエチルアミノブチル(メタ) アクリレート、N-メチル-N
-エチルアミノエチル(メタ) アクリレート、N, N-ジプロピル

10.

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

8

アミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N, N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリンなどのアクリル酸またはメタアクリル酸のエステルなどが挙げられる。これらの中でも、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

N, N-ジ置換アミノアルキルアクリルアミドとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジヘキシルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジオクチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのアクリルアミド化合物またはメタアクリ

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

9

ルアミド化合物などが挙げられる。これらの中でも、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジオクチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドが好ましい。

- 5 N, N-ジ置換アミノ芳香族ビニル化合物としては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチルスチレン、N, N-ジエチルアミノエチルスチレン、N, N-ジプロピルアミノエチルスチレン、N, N-ジオクチルアミノエチルスチレンなどのスチレン誘導体が挙げられる。

- 10 ビリジル基を有するビニル化合物としては、例えば、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジンなどが挙げられる。これらの中でも、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンが好ましい。

- ヒドロキシル基含有ビニル系単量体としては、1分子中に少なくとも1個の第1級、第2級または第3級ヒドロキシル基を有する重合性単量体が挙げられる。このようなヒドロキシル基含有ビニル系単量体としては、例えば、それぞれヒドロキシル基を含有する不飽和カルボン酸系単量体、ビニルエーテル系単量体、ビニルケトン系単量体などが挙げられ、これらの中でも、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体が好適である。ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などの α , β -不飽和酸のエステル、アミド、無水物などの誘導体が挙げられ、好ましくはアクリル酸、メタアクリル酸などのエステル化合物である。

- 25 ヒドロキシル基含有ビニル系単量体の具体例としては、例えば、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メ

12

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

10

タ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、
3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-
ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-フェノキシ-2-
ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メ
5 タ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-
クロロ-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキ
シヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシオクチル(メタ)ア
クリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒド
ロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、3-ヒドロキシプロピル
10 (メタ)アクリルアミド、ジ- (エチレングリコール) イタコネー
ト、ジ- (プロピレングリコール) イタコネート、ビス(2-ヒド
ロキシプロピル) イタコネート、ビス(2-ヒドロキシエチル) イ
タコネート、ビス(2-ヒドロキシエチル) フマレート、ビス(2
-ヒドロキシエチル) マレート、2-ヒドロキシエチルビニルエー
15 テル、ヒドロキシメチルビニルケトン、アリルアルコールなどが例
示される。これらの中でも、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレ
ート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ
プロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)
アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)
20 アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキ
シブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)ア
クリレート、ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ
メチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシプロピル(メタ)
アクリルアミド、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド
25 などが好ましい。

オキシ基含有ビニル系単量体としては、例えば、特開平1-188501

13

WO 97/39055

PCT/JF97/01333

11

号公報や特開平7-188356号公報で開示されているトリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリ(2-メチルブトキシ)ビニルシラン、6-トリメトキシシリル-1,2-ヘキセン、p-トリメトキシシリルスチレン、トリフェノキシビニルシラン、メタアクリル酸3-トリメトキシシリルプロピル、アクリル酸3-トリエトキシシリルプロピルなどのアルコキシシリル基含有ビニル系単量体などを挙げることができる。

これらの極性基含有ビニル系単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。

10 その他の共重合体可能な単量体としては、本発明の目的を損なわないものであれば格別な限定はないが、耐発熱性とウエットスキッド抵抗のバランスを重視するときには、通常、芳香族ビニルが用いられる。芳香族ビニルとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフルオロスチレン等を挙げることができる。これらの中でも、スチレンが好ましい。これらのその他の共重合可能な単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

20 極性基含有ジエン系ゴム(i-A)中の各単量体単位の含有量は、使用目的に応じて適宜選択される。

極性基が重合体の一部に結合する極性基含有ジエン系ゴム(i-A-1)が共役ジエンとその他の共重合可能な単量体とからなる共重合体の場合の各単量体の含有量は、共役ジエン結合単位が、通常25 45~95重量%、好ましくは50~90重量%、より好ましくは

14

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

12

55～85重量%の範囲であり、その他の共重合可能な単量体単位（好ましくは芳香族ビニル結合単位）は、通常55～5重量%、好ましくは50～10重量%、より好ましくは45～15重量%の範囲である。

- 5 極性基含有ビニル系単量体を共重合して得られる極性基含有ジエン系ゴム（i-A-2）中の各単量体の含有量は、共役ジエンと極性基含有ビニル系単量体との共重合の場合と共役ジエンと極性基含有ジエン系単量体とその他の共重合可能な単量体との共重合の場合とに分けられる。共役ジエンと極性基含有ビニル系単量体との共重合体の場合、共役ジエン結合単位の含有量は、通常80～99.99重量%、好ましくは85～99.95重量%、より好ましくは90～99.9重量%の範囲であり、極性基含有ビニル系単量体結合単位の含有量は、通常0.01～20重量%、好ましくは0.05～15重量%、より好ましくは0.1～10重量%の範囲である。共
- 10 役ジエンと極性基含有ビニル系単量体とその他の共重合可能な単量体（好ましくは芳香族ビニル）との共重合体の場合の各単量体結合単位の含有量は、共役ジエン結合単位の含有量が、通常45～94.99重量%、好ましくは50～85重量%、より好ましくは55～80重量%の範囲、極性基含有ビニル系単量体結合単位の含有量が、
- 15 通常0.01～20重量%、好ましくは0.05～15重量%、より好ましくは0.1～10重量%の範囲であり、その他の共重合可能な単量体単位の含有量が、通常5～55重量%、好ましくは10～50重量%、より好ましくは15～45重量%の範囲である。

- 20 これらの極性基含有ジエン系ゴム（i-A）は、常法に従って製造することができる。前記重合体の一部分に極性基が結合する極性基含有ジエン系ゴム（i-A-1）は、例えば、（1）炭化水素系
- 25

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

13

5 溶媒中、開始剤として有機活性金属化合物を用いて、共役ジエンあるいは共役ジエンとその他の共重合可能な単量体とを（共）重合させて得られる重合体鎖末端に活性金属を結合した活性（共）重合体と、変性剤とを反応させて重合体鎖末端に極性基を導入させる方法（製法a）、（2）炭化水素系溶媒中、極性基含有有機活性金属化合物を開始剤として共役ジエンあるいは共役ジエンとその他の共重合可能な単量体とを（共）重合させる方法（製法b）などにより製造することができる。前記極性基含有ジエン系ゴム（i-A-2）は、例えば、（3）共役ジエンと極性基含有ビニル系単量体、ある
10 いは共役ジエンと極性基含有ビニル系単量体とその他の共重合可能な単量体とを共重合させる方法（製法c）などにより製造することができる。

以下、これらの製造方法（a～c）について詳述する。

15 製法aで用いられる有機活性金属化合物としては、アニオン重合で一般に使用されるものが用いられ、例えば、有機アルカリ金属、有機アルカリ土類金属、有機酸ランタノイド系列希土類金属などが挙げられる。これらの中でも、有機アルカリ金属が好ましい。

20 有機アルカリ金属としては、例えば、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどのモノ有機リチウム化合物；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼンなどの多官能性有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレンなどが挙げられる。これらの中でも、有機リチウム化合物
25 が好ましく、モノ有機リチウム化合物が特に好ましい。

有機アルカリ土類金属としては、例えば、n-ブチルマグネシウ

16

WO 97/39855

PCT/JP97/01333

14

ムブロミド、*n*-ヘキシルマグネシウムブロミド、エトキシカルシウム、ステアリン酸カルシウム、*t*-ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、*t*-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウム、エチルバリウムなどが挙げられる。

有機酸ランタノイド系列希土類金属としては、例えば、特公昭63-64444号公報に記載されるようなパーサチック酸ネオジウム／トリエチルアルミニウムハイドライド／エチルアルミニウムセスキクロライドからなる複合触媒などが挙げられる。

これらの有機活性金属化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。有機活性金属化合物の使用量は、要求される生成重合体の分子量によって適宜選択され、単量体100g当り、通常0.01～20ミリモル、好ましくは0.05～15ミリモル、より好ましくは0.1～10ミリモルの範囲である。

上記有機活性金属化合物を開始剤として用いた重合反応は、該開始剤を破壊しない炭化水素系溶媒中で行われる。適当な炭化水素系溶媒としては、通常の溶液重合に使用されるものであれば特に限定されず、例えば、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、*i*so-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*so-オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；などが挙げられ、好ましくは*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなどである。また、必要に応じて、1-ブテン、シス-2-ブテン、2-ヘキセンなどの重合性の低い不飽和炭化水素などを使用

19

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

15

してもよい。これらの炭化水素系溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて、通常、単量体濃度が1～30重量%になる量比で用いられる。

重合反応に際し、共役ジエン結合単位のマイクロ構造あるいは共役
5 ジエンと共重合させる芳香族ビニルの共重合体鎖中の分布を調整する
ために、ルイス塩基性化合物を用いることができる。ルイス塩基
性化合物としては、有機活性金属化合物を開始剤とする通常のアニ
オン重合で使用されるものであれば格別制限はなく、例えば、テト
10 ラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコー
ルジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエ
チレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチ
ルエーテルなどのエーテル類；テトラメチルエチレンジアミン、トリ
15 メチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジンなど
第3級アミン類；カリウム- τ -アミルオキシド、カリウム- τ -
ブチルオキシドなどのアルカリ金属アルコキシド類；トリフェニル
ホスフィンなどのホスフィン類；などが挙げられる。これらの中
でも、エーテル類と第3級アミン類が好ましい。

これらのルイス塩基性化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種
以上を組み合わせて用いることができる。ルイス塩基性化合物の使
20 用量は、開始剤（有機活性金属化合物）1モルに対して、通常0～
200モル、好ましくは0.1～100モル、より好ましくは0.5～50
モル、最も好ましくは0.8～20モルである。

重合反応は、共役ジエン単独、あるいは共役ジエンとその他の共
重合体可能な単量体（好ましくは芳香族ビニル）を（共）重合して
25 行われる。共役ジエン及びその他の共重合可能な単量体は、それ
ぞれ2種以上を組み合わせて用いてもよい。共役ジエンとその他の共

18

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

16

重合可能な単量体を併用する場合の各単量体の全単量体中での割合は、共役ジエンが、通常45～95重量%、好ましくは50～90重量%、より好ましくは55～85重量%の範囲であり、その他の共重合可能な単量体が、通常55～5重量%、好ましくは50～10重量%、より好ましくは45～15重量%の範囲である。

重合反応は、通常、-78～150℃の範囲で、回分式あるいは連続式等の重合様式で行われる。また、その他の共重合可能な単量体として芳香族ビニルを共重合させる場合は、芳香族ビニル単位のランダム性を向上させるため、例えば、特開昭59-140211号公報や特開昭56-143209号公報に記載されているように、重合系中の芳香族ビニルと共役ジエンの組成比における芳香族ビニル含有量が特定濃度範囲になるように、共役ジエンあるいは共役ジエンと芳香族ビニルとの混合物を、反応系に連続的または断続的に供給するのが望ましい。

重合反応により生成する重合体としては、具体的には、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン-イソブレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-ブタジエン-イソブレン共重合体などが例示できる。かくして、重合体鎖の末端に活性金属が結合した重合体（すなわち、活性重合体）が得られる。

かかる活性重合体と反応させて重合体鎖末端に極性基を導入できる変性剤は、公知であり、例えば、特開昭59-191705号公報、特開昭60-137913号公報、特開昭62-86074号公報、特開昭62-109801号公報、特開昭62-149708号公報、特開昭64-22940号公報などに開示されている各種変性剤を用いることができる。

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

17

変性剤の具体例としては、例えば、分子内にカルボニル基、チオカルボニル基、アジリジン基、エポキシ基などの活性金属と反応する反応性極性基を少なくとも1つ有する化合物（以下、変性剤Xという。）；分子内にカルボニル基、チオカルボニル基、アジリジン基、エポキシ基、ハロゲン原子、炭素-炭素不飽和結合基などの活性金属と反応する反応性基を少なくとも1つと前記極性基を少なくとも1つ有する化合物（以下、変性剤Yという。）；などが挙げられる。

変性剤Xとしては、例えば、アセトン、ベンゾフェノン、アセチルアセトンなどのケトン類；ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類；オキシラン類；カルボジイミド類；N-エチルエチリデンイミン、N-メチルベンジリデンイミン、N-ヘキシルシンナミリデンイミン、N-デシル-2-エチル-1,2-ジフェニルブチリデンイミン、N-フェニルベンジリデンイミン、N-ドデシルシクロヘキサニイミン、N-プロピル-2,5-シクロヘキサジエンイミン、N-メチル-1-ナフタレンイミンなどのシッフ塩基類；炭素数2～3の環状イミン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、オキシラン類；カルボジイミド類；炭素数2～3の環状イミン化合物；などが特に好ましい。

オキシラン類としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシ-iso-ブタン、2,3-エポキシブタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシオクタデカン、1,2-エポキシエイコサン、1,2-エポキシ-2-ペンチルプロパン、3,4-エポキシ-1-ブテン、1,2

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

18

5 -エポキシ-5-ヘキセン、1, 2-エポキシ-9-デセン、1,
2-エポキシシクロペンタン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、
1, 2-エポキシシクロドデカン、1, 2-エポキシエチルベンゼ
ン、1, 2-エポキシ-1-メトキシ-2-メチルプロパン、グリ
シジルメチルエーテル、グリシジルエチルエーテル、グリシジ
ルイソプロピルエーテル、グリシジルアリルエーテル、グリシ
10 ジルフェニルエーテル、グリシジルブチルエーテル、2-(3, 4-エポ
キシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシ
ジルオキシプロピルトリメトキシシラン、エピクロロヒドリン、
エビプロモヒドリン、エピヨードヒドリン、2, 3-エポキシ-1, 1, 1
-トリフルオロプロパン、1, 2-エポキシ-1 H, 1 H, 2 H,
3 H, 3 H, -ヘプタデカフルオロウンデカンなどが挙げられる。
これらの中でも、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2
-エポキシブタン、1, 2-エポキシ-iso-ブタン、2, 3-
15 エポキシブタン、1, 2-エポキシヘキサン、3, 4-エポキシ-
1-ブテン、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、グリシジルメチル
エーテル、グリシジルエチルエーテル、グリシジルイソプロピル
エーテル、グリシジルアリルエーテル、グリシジルフェニルエー
テル、グリシジルブチルエーテル、3-グリシジルオキシプロ
20 ピルトリメトキシシラン、エピクロロヒドリン、エビプロモ
ヒドリンが好ましい。

カルボジイミド類としては、例えば、ジメチルカルボジイミド、
ジエチルカルボジイミド、ジプロピルカルボジイミド、ジブチル
カルボジイミド、ジヘキシルカルボジイミド、ジシクロヘキシルカル
25 ボジイミド、ジベンジルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイ
ミド、メチルプロピルカルボジイミド、ブチルシクロヘキシルカルボ

WO 97/39655

PCT/JP97/61333

19

ジイミド、エチルベンジルカルボジイミド、プロピルフェニルカルボジイミド、フェニルベンジルカルボジイミドなどが挙げられる。これらの中でも、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミドなどが好ましい。

- 5 炭素数2～3の環状イミン化合物としては、例えば、エチレンイミン、プロピレンイミンなどのN-非置換のアジリジン化合物やトリメチレンイミンなどのN-非置換アゼチジン化合物などが挙げられる。

- 変性剤Yとしては、例えば、分子内にビニル基とヒドロキシル基とを持つ化合物；分子内にビニル基とアミノ基とを持つ化合物；分子内にビニル基とアルコキシシリル基とを持つ化合物；分子内にハロゲン原子とアルコキシシリル基とを持つ化合物；分子内にカルボニル基とアミノ基とを持つ化合物；などが挙げられる。これらの中でも、分子内にビニル基とヒドロキシル基とを持つ化合物；分子内にビニル基とアミノ基とを持つ化合物；分子内にビニル基とアルコキシシリル基とを持つ化合物；分子内にハロゲン原子とアルコキシシリル基とを持つ化合物；分子内にカルボニル基とアミノ基を持つ化合物などが好ましく、分子内にカルボニル基とアミノ基を持つ化合物が特に好ましい。

- 20 分子内にビニル基とヒドロキシル基、アミノ基またはアルコキシ基とを持つ化合物としては、例えば、前記極性基含有ビニル系単量体の具体例と同じものが例示できる。

- 分子内にビニル基またはハロゲン原子とアルコキシシリル基とを持つ化合物としては、例えば、特開平1-188501号公報に開示されているトリメトキシクロルシラン、トリエトキシクロルシラン、ジエトキシメチルクロルシラン、トリフェノキシクロロシラン、

22

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

20

ジフェノキシフェニルヨードシランなどのモノハロゲン化アルコキシシラン化合物；などが挙げられる。これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられるが、活性金属に対して、ビニル基やハロゲン原子などの官能基量が当量以上になるように化合物の添加量を決める必要がある。

分子内にカルボニル基とアミノ基とを持つ化合物、好ましくは分子内にカルボニル基と第3級アミノ基とを持つ化合物は、両基が隣接していてもよいし、また、離れていてもよい。両基が隣接する化合物としては、例えば、N-置換アミド類、N-置換イミド類、N-置換尿素類、N-置換イソシアヌル酸類などが挙げられ、好ましくはこれらの環状化合物である。また、両基が離れている化合物としては、例えば、N-置換アミノケトン類、N-置換アミノアルデヒド類などが挙げられ、好ましくはN-置換アミノケトン類である。

N-置換環状アミド類としては、例えば、N-メチル-β-プロピオラクタム、N-フェニル-β-プロピオラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ピロリドン、N-ε-カプロラクタム、N-フェニル-ε-カプロラクタム、N-メチル-ω-ラウロラクタム、N-ビニル-ω-ラウロラクタムなどが挙げられる。これらの中でも、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ピロリドン、N-メチル-ピペリドン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、N-フェニル-ε-カプロラクタムが好ましい。

23

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

21

N-置換環状尿素類としては、例えば、1, 3-ジメチルエチレン尿素、1, 3-ジビニルエチレン尿素、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられ、好ましくは1, 3-ジメチルエチレン尿素、1, 3-ジビニルエチレン尿素である。

N-置換アミノケトン類としては、例えば、4-N, N-ジメチルアミノアセトフェノン、4-N-メチル-N-エチルアミノアセトフェノン、4-N, N-ジエチルアミノアセトフェノン、1, 3-ビス(ジフェニルアミノ)-2-プロパノン、1, 7-ビス(メチルエチルアミノ)-4-ヘプタノン、4-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-N, N-ジ-*o*-ブチルアミノベンゾフェノン、4-N, N-ジフェニルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノンなどが挙げられる。これらの中でも、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)ベンゾフェノンが特に好ましい。

N-置換アミノアルデヒド類としては、例えば、4-N, N-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-N, N-ジフェニルアミノベンズアルデヒド、4-N, N-ジビニルアミノベンズアルデヒドなどのN-置換アミノアルデヒド類などが挙げられる。

これらの変性剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用される。変性剤の使用量は、ジエン系ゴムの要求される特性によって適宜選択されるが、有機活性金属化合物当り、通常1~50当量、好ましくは1~20当量、より好ましくは1~10当量

28

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

22

の範囲である。

また、本発明に使用される極性基含有ジエン系ゴム (i-A-1) は、該活性重合体に対して、変性剤と多官能カップリング剤とを組み合わせさせて反応させたものであってもよい。該活性重合体と変性剤及び多官能カップリング剤との反応は、変性剤と多官能カップリング剤とを同時に、あるいは両者を前後して別々に反応させてもよい。これらの場合の変性剤の使用量は、多官能カップリング剤と同時または多官能カップリング剤の前に反応させる場合は、有機活性金属化合物当り、通常0.1～0.9当量、好ましくは0.2～0.8当量、より好ましくは0.3～0.7当量の範囲であり、多官能カップリング剤の後に反応させる場合は、通常0.1～50当量、好ましくは0.2～20当量、より好ましくは0.3～10当量の範囲である。また、多官能カップリング剤の使用量は、変性剤と同時または変性剤の前に反応させる場合は、有機活性金属化合物当り、通常0.1～0.9当量、好ましくは0.2～0.8当量、より好ましくは0.3～0.7当量の範囲であり、変性剤の後に反応させる場合は、通常0.1～50当量、好ましくは0.2～20当量、より好ましくは0.3～10当量の範囲である。

多官能カップリング剤としては、例えば、特開昭56-143209号公報、特開昭56-17362号公報、特開昭57-55912号公報、特開昭58-162605号公報などに開示される各種多官能カップリング剤を用いることができる。

多官能カップリング剤の具体例としては、例えば、二塩化スズ、四塩化スズ、四臭化スズ、モノメチルトリクロロスズ、モノエチルトリクロロスズ、モノブチルトリクロロスズ、モノヘキシルトリクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、ジブチ

25

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

23.

ルジクロロスズ、ジブチルジブロムスズ、テトラメトキシスズ、テ
トラエトキシスズ、テトラブトキシスズ、ビストリクロロスタニル
エタンなどのスズ系カップリング剤；二塩化ケイ素、二臭化ケイ素、
四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、モノメチルトリク
5 ロロケイ素、モノエチルトリクロロケイ素、モノブチルトリクロ
ロケイ素、モノヘキシルトリクロロケイ素、モノメチルトリブロモケ
イ素、ジメチルジクロロケイ素、ジエチルジクロロケイ素、ブチル
トリクロロケイ素、ジブチルジクロロケイ素、ジヘキシルジクロロ
ケイ素、ジメチルジブロモケイ素、テトラメトキシケイ素、テトラ
10 エトキシケイ素、テトラブトキシケイ素、ジフェニルジメトキシケ
イ素、ジフェニルジエトキシケイ素、モノクロロトリメトキシケイ
素、モノブロモトリメトキシケイ素、ジクロロジメトキシケイ素、
ジブロモジメトキシケイ素、トリクロロメトキシケイ素、トリブ
ロメトキシケイ素、アルキルトリフェノキシケイ素、ビストリクロ
15 ロシリルエタンなどのケイ素系カップリング剤；二塩化鉛、四塩化
ゲルマニウムなどのハロゲン化金属系カップリング剤；エチルアク
リロニトリルなどの不飽和ニトリル系カップリング剤；ジクロロメ
タン、ジブロモメタン、ジクロロエタン、ジブロモエタン、ジクロ
ロプロパン、ジブロモプロパン、ジブロモベンゼン、ジクロロベン
20 ゼン、クロロホルム、トリブロモメタン、トリクロロエタン、トリ
クロロプロパン、トリブロモプロパン、四塩化炭素、テトラクロロ
エタンなどのハロゲン化炭化水素系カップリング剤；ギ酸メチル、
ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプ
ロピル、酢酸アミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、
25 酪酸メチル、酪酸エチル、トリメチル酢酸エチル、カブロン酸メチ
ル、カブロン酸エチル、安息香メチル、安息香酸エチル、アジピン

26

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

24

酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、安息香酸エチル、テレフタル酸
ジメチル、テレフタル酸ジエチル、フタル酸ジメチル、イソフタル
酸ジメチルなどのエステル系カップリング剤；テレフタル酸ジクロ
ライド、フタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、アジ
5 ピン酸ジクロライドなどのハライド系カップリング剤；トリスノニ
ルフェニルホスファイト、トリメチルホスファイト、トリエチルホ
スファイト等のリン系カップリング剤；等を挙げることができる。
これらの中でも、スズ系カップリング剤、ケイ素系カップリング剤、
エステル系カップリング剤、ハロゲン化炭化水素系カップリング剤
10 などが好ましく、スズ系カップリング剤、ケイ素系カップリング剤
が特に好ましい。

これら多官能カップリング剤は、それぞれ単独、あるいは2種以
上を組み合わせて使用することができる。

変性反応及びカップリング反応は、活性金属を有する活性重合体
15 と、変性剤及び／または多官能カップリング剤とを接触させればよ
い。重合反応により活性重合体を製造した場合には、通常、重合停
止前の活性重合体液中に変性剤及び／または多官能カップリング剤
を所定量を添加することにより、反応を行うことができる。反応温
度及び反応時間は、広範囲に選択できるが、一般に、室温～120
20 ℃で、数秒～数時間である。変性率は、通常10～100%の範囲
内から適宜選択される。変性率は、GPCの示差屈折計(RI)と
紫外可視分光光度計(UV)で各吸収強度を測定し、その(UV/
RI)値を求め、予め作成した検量線によって決定することができ
る。カップリング率は、適宜選択することができるが、通常10～
25 100%の範囲である。カップリング率は、GPC測定により示差
屈折計の高分子量と低分子量の面積比から求めることができる。

27

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

25

製法bで用いられる極性基含有有機活性金属化合物としては、特に制限はなく、通常のアニオン重合の開始剤として用いられているものを使用することができる。一般的には有機活性金属アミドが用いられる。有機活性金属アミドは、有機活性金属化合物と第2級アミンとを前もって反応させたものを用いてもよいし、また、特開平5 6-199921号公報に開示されている方法のように、少なくとも1部の単量体と第2級アミンの存在下に有機活性金属化合物を加えて、重合反応系中で生成させたものであってもよい。

第2級アミンとしては、例えば、脂肪族第2級アミン化合物、芳香族第2級アミン化合物及び環状イミン化合物などが挙げられ、好ましくは脂肪族第2級アミン化合物、環状イミン化合物である。

脂肪族第2級アミン化合物としては、例えば、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルアミルアミン、アミルヘキシルアミン、ジエチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、エチルヘキシルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、プロピルブチルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘブチルアミン、ジオクチルアミン、メチルシクロペンチルアミン、エチルシクロペンチルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。これらの中でも、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘブチルアミン、ジオクチルアミンが好ましい。

芳香族第2級アミン化合物としては、例えば、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベンジルアミン、N

28

WO 97/39655

PCT/JF97/01333

26

ーメチルベンジルアミン、N-エチルフェネチルアミンなどが挙げられる。

環状イミン化合物としては、例えば、アジリジン、アセチジン、ピロリジン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2-エチルピペリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、ドデカメチレンイミン、コニイン、モルホリン、オキサジン、ピロリン、ピロール、アゼピンなどが挙げられる。これらの中でも、ピロリジン、ピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2-エチルピペリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミンが好ましい。

これらの第2級アミンは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。

前もって有機活性金属化合物と第2級アミンとを反応させて調製した有機活性金属アミドを用いる場合の有機活性金属アミドの使用量は、要求される生成重合体の分子量によって適宜選択されるが、単量体100g当り、通常0.1~30mmol、好ましくは0.2~15mmol、より好ましくは0.3~10mmolの範囲である。

有機活性金属化合物と第2級アミンを重合系に添加して系中有機活性金属アミドを生成させる場合の有機活性金属の使用量は、要求される生成重合体の分子量によって適宜選択されるが、単量体100g当り、通常0.1~30mmol、好ましくは0.2~15mmol、より好ましくは0.3~10mmolの範囲である。この時の第2級アミンの使用量は、有機活性金属化合物に対して、通常0.5~2当量、好ましくは0.8~1.5当量、より好ましくは1~1.

29

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

27

2 当量である。

製法bの重合反応は、常法に従って行えばよく、例えば、特開平
6-199921号公報に開示されている方法に従って、前記単量
体の少なくとも一部が存在する中で、有機活性金属化合物と第2級
5 アミン化合物とを接触させて行うことができる。その他の重合条件
は、前記製法aの重合条件と同様である。

製法bの方法においては、重合反応終了後に変性剤及び／または
多官能カップリング剤と反応させることができる。変性剤／多官能
カップリングの使用量及び反応条件は、前記製法aの具体例と同様
10 である。

かくして、製法aまたはbの方法によって得られる極性基含有ジ
エン系ゴム(i-A-1)の共役ジエン結合単位のビニル結合(1,
2-ビニル結合及び3,4-ビニル結合)割合は、格別な限定はないが、通常10%以上、好ましくは10~90%、より好ましくは
15 30~85%、最も好ましくは50~80%の範囲である。共役ジ
エン結合単位中のビニル結合量がこの範囲にあるときに、耐摩耗性
や耐発熱性が高度にバランスされ好適である。ビニル結合以外の残
部の共役ジエン結合単位は、1,4-結合であり、1,4-シス結
合、1,4-トランス結合のいずれであってもよい。

20 製法cの共役ジエンと極性基含有ビニル系単量体あるいは共役ジ
エンと極性基含有ビニル系単量体とその他の共重合可能な単量体と
を共重合する方法は、特に制限はないが、通常は乳化重合法が採用
される。乳化重合法は、通常の方法を採用することができ、
例えば、少なくとも1種の単量体の所定量を乳化剤の存在下に水性
25 媒体中に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合する方法
が挙げられる。

30

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

28

乳化剤としては、例えば、炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩及び／またはロジン酸塩が用いられる。具体的には、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸などのカリウム塩またはナトリウム塩などが例示される。

- 5 ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウムのような過硫酸塩；過硫酸アンモニウムと硫酸第二鉄との組み合わせ、有機過酸化物と硫酸第二鉄との組み合わせ、及び過酸化水素と硫酸第二鉄との組み合わせなどのレドックス系開始剤；などが用いられる。

- 10 共重合体の分子量を調節するために、連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤としては、例えばn-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類、α-メチルスチレンダイマー、四塩化炭素、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、γ-テルピネン類などを用いることができる。

- 15 乳化重合の温度は、用いられるラジカル重合開始剤の種類によって適宜選択することができるが、通常0～100℃で、好ましくは0～60℃である。重合様式は、連続重合、回分重合等のいずれでの様式でも構わない。

- 20 乳化重合での単量体の重合転化率が大きくなると、ゲル化する傾向がみられる。そのため、転化率を90%以下に抑えるのが好ましく、特に、転化率50～80%の範囲で重合を停止するのが好ましい。重合反応の停止は、通常、所定の転化率に達した時点で、重合系に重合停止剤を添加することによって行われる。重合停止剤としては、例えば、ジエチルヒドロキシルアミンやヒドロキシルアミン
25 等のアミン系化合物、ヒドロキノンやベンゾキノンなどのキノン系化合物、亜硝酸ナトリウム、ソジウムジチオカーバメートなどの化

31

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

29

合物が用いられる。

乳化重合反応の停止後、得られた重合体ラテックスから必要に応じて未反応モノマーを除去し、次いで、必要に応じて硝酸、硫酸等の酸を添加混合してラテックスのpHを所定の値に調整した後、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウムなどの塩を凝固剤として添加・混合し、重合体をクラムとして凝固させる。クラムは、洗淨、脱水後、バンドドライヤーなどで乾燥し、目的とする極性基含有ジエン系ゴムを得ることができる。

その他の極性基含有ジエン系ゴム (i-A-3) としては、例えば、天然ゴム、乳化重合スチレン・アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、クロロプレンゴムなどが挙げられ、これらの中でも天然ゴムが好ましい。

極性基を含有しないその他のジエン系ゴム (i-B) としては、格別限定はないが、通常のゴム業界で用いられるジエン系ゴムを使用することができる。具体的には、例えば、ポリイソプレンゴム (IR)、乳化重合スチレンーブタジエン共重合ゴム (SBR)、溶液重合ランダムSBR (結合スチレン5～50重量%、ブタジエン結合単位部分の1, 2-ビニル結合量10～80%)、高トランスSBR (ブタジエン結合単位部分の1, 4-トランス結合量70～95%)、低シスポリブタジエンゴム (BR)、高シスBR、高トランスBR (ブタジエン結合単位部分の1, 4-トランス結合量70～95%)、スチレンーイソプレン共重合ゴム (SIR)、ブタジエンーイソプレン共重合体ゴム、溶液重合ランダムスチレンーブタジエンーイソプレン共重合ゴム (SIBR)、乳化重合SIBR、高ビニルSBRー低ビニルSBRブロック共重合ゴム、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体などのブロック共重合体等が

32

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

30

挙げられ、要求特性に応じて適宜選択できる。これらの中でも、BR、IR、SBR、SIBRが好ましい。

ジェン系ゴム(i)のムーニー粘度(MLV₁₊₁, 100℃)は、格別な制限はないが、通常10~200であり、好ましくは20~150、
5 より好ましくは25~120の範囲である。ムーニー粘度がこの範囲にあるときに耐発熱性や加工性が高度にバランスされ好適である。

ジェン系ゴム(i)が芳香族ビニル単位を含有する場合の芳香族ビニル連鎖分布については、格別な制限はないが、芳香族ビニル単位1個の独立鎖の含有量が結合芳香族ビニル量の通常40重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは75重量%以上であり、かつ、芳香族ビニル単位が8個以上連なった芳香族ビニル長連鎖の含有量が、結合芳香族ビニル量の通常5重量%以下、好ましくは2.5重量%以下、より好ましくは1.5重量%以下であるものが、耐発熱性、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性など特性を高
10 値にバランスさせる上で適切である。
15

本発明で使用されるジェン系ゴム(i)は、極性基含有ジェン系ゴム(i-A)及びその他のジェン系ゴム(i-B)から選ばれる少なくとも1種をそれぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

20 ポリエーテル系重合体(ii)

ポリエーテル系重合体(ii)としては、格別な制限なく、主鎖にエーテル結合(-C-O-C-)を有する重合体が用いられる。
ポリエーテル系重合体(ii)として、好ましくは、アルキレンオキシド、エピハロヒドリン、不飽和エポキシドなどのオキシラン化
25 合物を単独で、あるいは2種以上を組み合わせて、ブロックまたはランダムに付加重合したものが用いられる。

33

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

31

オキシラン化合物を単独あるいは2種以上を組み合わせて付加重
合したポリエーテル系重合体(i i)の具体例としては、例えば、
アルキレンオキシドの単独重合体、2種以上のアルキレンオキシド
の共重合体、アルキレンオキシドとエピハロヒドリンとの共重合体、
5 アルキレンオキシドと不飽和エポキシドとの共重合体、アルキレン
オキシドとエピハロヒドリンと不飽和エポキシドとの共重合体、エ
ピハロヒドリンの単独重合体、2種以上のエピハロヒドリンの共重
合体、エピハロヒドリンと不飽和エポキシドとの共重合体、不飽和
エポキシドの単独重合体、2種以上の不飽和エポキシドの共重合体
10 などが挙げられる。これらの中でも、2種以上のアルキレンオキシ
ドの共重合体やアルキレンオキシドと不飽和エポキシドとの共重
合体が好ましく、アルキレンオキシドと不飽和エポキシドとの共重
合体が特に好ましい。

アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロ
15 ピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシ-iso
-ブタン、2, 3-エポキシブタン、1, 2-エポキシヘキサン、
1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エ
ポキシテトラデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エ
ポキシオクタデカン、1, 2-エポキシエイコサン、1, 2-エポ
20 キシ-2-ペンチルプロパン、1, 2-エポキシ1, 2-エポキシ
シクロペンタン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポ
キシシクロドデカンなどが挙げられる。これらの中でも、エチレン
オキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレン
オキシド、アミレンオキシドなどの低級アルキレンオキシドが好ま
25 しく、エチレンオキシドやプロピレンオキシドが特に好ましい。

エピハロヒドリンとしては、例えば、エピクロロヒドリン、エピ

34

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

32

プロモヒドリン、エピヨードヒドリン、2, 3-エポキシ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン、1, 2-エポキシ-1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H-ヘプタデカフルオロウンデカンなどが挙げられ、通常はエピクロロヒドリンが用いられる。

- 5 不飽和エポキシドとしては、分子内に少なくとも一つの炭素-炭素不飽和結合と少なくとも一つのエポキシ基を有する化合物であれば格別な限定はないが、例えば、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、オクテニルグリシジルエーテルなどのアルケニルグリシジルエーテル；3, 4-エポキシ-1-ブテン、1, 10 2-エポキシ-5-ヘキセン、1, 2-エポキシ-9-デセンなどのアルケニルエポキシド；スチレンエポキシド、グリシジルフェニルエーテルなどのアリールエポキシド；などが挙げられる。これらの中でも、アルケニルグリシジルエーテルが好ましく、アリルグリシジルエーテルが特に好ましい。

- 15 その他のオキシラン化合物としては、例えば、1, 2-エポキシ-1-メトキシ-2-メチルプロパン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。

- 20 これらのオキシラン化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

- ポリエーテル系重合体 (i i) 中でのオキシラン化合物の種類及び含有量は、使用目的により適宜選択される。例えば、耐発熱性と引張強度を高度にバランスさせる場合には、一般的に、アルキレンオキシドと不飽和エポキシドとを共重合させたポリエーテル系重合体 (i i-A) が用いられ、その場合のアルキレンオキシドの含有量
25 量は、通常 85 ~ 99.9 重量%、好ましくは 90 ~ 99 重量%、

35

WO 97/39035

PCT/JP97/01333

33

より好ましくは95～99重量%の範囲であり、不飽和エポキシドの含有量は、それぞれ、通常15～0.1重量%、好ましくは10～1重量%、より好ましくは5～1重量%の範囲である。また、加工性を高度に改良するためには、アルキレンオキシドが通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上含有するポリエーテル系重合体(i i-B)が好適に用いられる。さらに、本発明の目的(耐発熱性、引張強度及び加工性)以外に、帯電防止性が要求される場合は、アルキレンオキシドとして、エチレンオキシドを50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上含有するポリエーテル系重合体(i i-C)が好適に用いられる。耐発熱性、引張強度、加工性及び帯電防止性の全ての特性を高度にバランスさせる上では、上記ポリエーテル系重合体(i i-A)中のアルキレンオキシドが、エチレンオキシドが通常50～100重量%、好ましくは60～99重量%、より好ましくは70～97重量%と、プロピレンオキシドが、通常50～0重量%、好ましくは40～1重量%、より好ましくは30～3重量%とからなるものが好適に用いられる。好ましい共重合体は、エチレンオキシド50～99重量%、プロピレンオキシド0～49重量%、及びアリルグリシジルエーテル1～15重量%からなる共重合体である。

耐発熱性、引張強度、加工性及び帯電防止性の全ての特性を高度にバランスさせる上で、ポリエーテル系重合体(i i)の中でも、①エチレンオキシド50～98.9重量%、好ましくは60～97.5重量%、より好ましくは70～96重量%、②プロピレンオキシド1～35重量%、好ましくは2～30重量%、より好ましくは9～25重量%、及び③不飽和エポキシド0.1～15重量%、好ま

36

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

34

5 しくは0.5～10重量%、より好ましくは1～5重量%の各結合量を有するエチレンオキシド・プロピレンオキシド・不飽和エポキシド三元共重合体が特に好ましい。この三元共重合体において、不飽和エポキシドとしては、アリルグリシジルエーテルなどのアルケニルグリシジルエーテルが好ましい。

10 上記三元共重合体を含むオキシラン化合物の(共)重合体は、通常、溶液重合法または溶媒スラリー重合法などにより得ることができる。触媒としては、例えば、有機アルミニウムに水、アセチルアセトンと反応させた系(特公昭35-15797号公報)、トリイソブチルアルミニウムにリン酸、トリエチルアミンと反応させた系(特公昭46-27534号公報)、トリイソブチルアルミニウムにリン酸、ジアザビアシクロウンデセンの有機酸塩と反応させた系(特公昭56-51171号公報)などの均一系触媒;アルミニウムアルコキシドの部分加水分解物と有機亜鉛化合物とからなる系(特公昭43-2945号公報)、有機亜鉛化合物と多価アルコールとからなる系(特公昭45-7751号公報)、ジアルキル亜鉛と水からなる系(特公昭36-3394号公報)などの不均一系触媒が挙げられる。溶媒スラリー重合法を採用する場合には、重合溶媒に可溶性重合体を与える単量体と、該重合溶媒に不溶性重合体を与える単量体との両方で、予め処理した触媒を用いることが、重合反応系の安定性の観点から好ましい。

25 溶媒としては、トルエンなどの芳香族炭化水素; n-ペンタンなどのペンタン類; n-ヘキサンなどのヘキサン類; シクロペンタンなどの脂環式炭化水素; などが使用される。

25 n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロペンタンなどの溶媒を用いて、溶媒スラリー重合法を採用する場合には、例えば、溶媒に不溶

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

35

な重合体を与えるエチレンオキシドと溶媒に可溶な重合体を与える
プロピレンオキシドとで予め触媒を処理しておくことが、前記した
とおり、重合反応系の安定性の観点から好ましい。触媒の処理は、
触媒成分と少量の各単量体とを混合し、0～100℃、好ましくは
5 30～50℃の温度で熟成させればよい。

重合反応は、単量体成分、触媒成分、重合溶媒などを反応器に仕
込み、0～100℃、好ましくは30～70℃の温度で、回分式、
半回分式、連続式など任意の方式で行うことができる。

10 ポリエーテル系重合体(i i)のムーニー粘度(M_{L1+1}, 100
℃)は、格別な制限はないが、通常10～200、好ましくは20
～150、より好ましくは25～120の範囲である。本発明にお
いては、ムーニー粘度(M_{L1+1}, 100℃)が70～150、好ま
しくは80～140、より好ましくは85～120の範囲にあると
きに、耐発熱性、引張強度及び加工性が高度にバランスされ好適で
15 ある。

これらのポリエーテル系重合体(i i)は、それぞれ単独で、あ
るいは2種以上を組み合わせて用いることができる。ポリエーテル
系重合体の使用量は、使用用途に応じて適宜選択されるが、ジエン
系ゴム100重量に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは
20 1～30重量部、より好ましくは3～15重量部の範囲である。ポ
リエーテル系重合体の使用量が過度に少ないと、耐発熱性、引張強
度及び加工性等の改善の効果が十分でなく、逆に、過度に多いと発
熱性が十分でなく、いずれも好ましくない。

シリカ

25 シリカとしては、特に制限はないが、例えば、乾式法ホワイトカー
ボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ、及び特開昭62

38

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

36

- 6 2 8 3 8号公報に開示されている沈降シリカなどが挙げられる。
これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが特に好ましい。

シリカの比表面積は、特に制限はされないが、窒素吸着比表面積
5 (BET法)で、通常 $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $120 \sim 190 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である時に、耐発熱性、引張強度及び加工性等の改善が十分に達成され、好適である。ここで窒素吸着比表面積は、ASTM D3037-81に準じBET法で測定される値である。

10 これらのシリカは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。シリカの配合割合は、使用目的に応じて適宜選択され、シェン系ゴム100重量部に対して、通常10～200重量部、好ましくは20～150重量部、より好ましくは30～120重量部である。

15 また、本発明においては、シリカとカーボンブラックを併用して用いることができる。

カーボンブラックとしては、特に制限はないが、例えば、ファーン
ネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネル
ブラック、グラファイトなどを用いることができる。これらの中
20 でも、特にファーンネスブラックが好ましく、その具体例としては、SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEFなどの種々のグレードのものが挙げられる。これらのカーボンブラックは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いること
25 ができる。

カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N₂SA)は、特に制限は

39

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

37

ないが、通常 $5 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、
より好ましくは $80 \sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。また、カーボン
ブラックのDBP吸着量は、特に制限はないが、通常 $5 \sim 300 \text{ ml}$
 $/100 \text{ g}$ 、好ましくは $50 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、より好まし
5 くは $80 \sim 160 \text{ ml}/100 \text{ g}$ の範囲である。

カーボンブラックとして、特開平5-230290号公報に開示
されているセチルトリメチルアンモニウムブロマイドの吸着(CTAB)
比表面積が $110 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ で $24,000 \text{ psi}$ の圧力で4
回繰り返し圧縮を加えた後のDBP(24M4DBP)吸油量が 110
10 $\sim 130 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であるハイストラクチャーカーボンブラッ
クを用いることにより、耐摩耗性を改善できる。

シリカとカーボンブラックを併用する場合の混合割合は、用途や
目的に応じて適宜選択されるが、シリカ：カーボンブラック(重量
比)は、通常 $10:90 \sim 99:1$ 、好ましくは $30:70 \sim 95:$
15 5 、より好ましくは $50:50 \sim 90:10$ である。

シランカップリング剤

本発明においてシランカップリング剤を添加すると、耐発熱性が
さらに改善されるので、好適である。

シランカップリング剤としては、特に限定はないが、例えば、ビ
20 ニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス
(β -メトキシエトキシ)シラン、 β -(3,4-エポキシシクロ
ヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピル
トリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシ
ラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキ
25 シシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチル
ジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキ

40

WO 97/39835

PCT/JP97/01333

38

シシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプ
トプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシ
シラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスル
フィド、及び特開平6-248116号公報に記載されているγ-
5 トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスル
フィド、γ-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスル
フィドなどのテトラスルフィド類などを挙げることができる。

これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2
種以上を組み合わせ使用することができる。シランカップリング
10 剤の配合割合は、シリカ100重量部に対して、通常、0.1~30
重量部、好ましくは1~20重量部、さらに好ましくは2~10重
量部の範囲である。

ゴム組成物

本発明のゴム組成物は、上記の各成分以外に、常法に従って、加
15 硫剤、加硫促進剤、加硫活性化剤、老化防止剤、活性剤、可塑剤、
滑剤、充填剤等のその他の配合剤をそれぞれ必要量含量すること
ができる。

加硫剤としては、特に限定はないが、例えば、粉末硫黄、沈降硫
黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などの硫黄；一塩化
20 硫黄、二塩化硫黄などのハロゲン化硫黄；ジクミルパーオキシド、
ジターシャリブチルパーオキシドなどの有機過酸化物；p-キノ
ンジオキシム、p、p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノ
ンジオキシム；トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン
カルバメート、4,4'-メチレンビス-ο-クロロアニリンなど
25 の有機多価アミン化合物；メチロール基をもったアルキルフェノ
ール樹脂；などが挙げられ、これらの中でも、硫黄が好ましく、粉末

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

39

硫黄が特に好ましい。これらの加硫剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。

加硫剤の配合割合は、ジエン系ゴム100重量部に対して、通常0.1～15重量部、好ましくは0.3～10重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部の範囲である。加硫剤の配合割合がこの範囲にある時に、引張強度に優れるとともに、耐発熱性や残留ひずみ等の特性にも優れるので特に好ましい。

加硫促進剤としては、例えば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-4-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤；チオカルボアニリド、ジオルトトリルチオウレア、エチレンチオウレア、ジエチルチオウレア、トリメチルチオウレア等のチオウレア系加硫促進剤；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩、2-メルカプトベンゾチアゾールナトリウム塩、2-（2, 4-ジニトロフェニルチオ）ベンゾチアゾール等のチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系加硫促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウ

42

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

40

ム、ジ-*n*-ブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチ
オカルバミン酸鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジ
チオカルバミン酸亜鉛、ジ-*n*-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、
ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカ
5 ルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸テルル、ジメチルジ
チオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸セレン、ジ
メチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸鉄、ジ
エチルジチオカルバミン酸ジエチルアミン、ペンタメチレンジチオ
カルバミン酸ピペリジン、メチルペンタメチレンジチオカルバミン
10 酸ピペコリン等のジチオカルバミン酸系加硫促進剤；イソプロピル
キサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブ
チルキサントゲン酸亜鉛等のキサントゲン酸系加硫促進剤；などの
加硫促進剤が挙げられる。

これらの加硫促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組
15 み合わせて用いられるが、少なくともスルフェンアミド系加硫促進
剤を含むものが特に好ましい。加硫促進剤の配合割合は、ジエン系
ゴム100重量部に対して、通常0.1～1.5重量部、好ましくは
0.3～1.0重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部の範囲で
ある。

20 加硫活性化剤としては、特に制限はないが、例えばステアリン酸
などの高級脂肪酸や酸化亜鉛などを用いることができる。酸化亜鉛
としては、例えば、表面活性の高い粒度5 μ m以下のものを用いる
のが好ましく、かかる具体例としては、粒度が、例えば、0.05
～0.2 μ mの活性亜鉛華や0.3～1 μ mの亜鉛華などを挙げる
25 ことができる。また、酸化亜鉛は、アミン系の分散剤や湿潤剤で表
面処理したものなどを用いることができる。

43

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

41

これらの加硫活性化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を併用して用いることができる。加硫活性化剤の配合割合は、加硫活性化剤の種類により適宜選択される。高級脂肪酸を用いる場合、ジエン系ゴム100重量部に対して、通常0.05～15重量部、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。酸化亜鉛を用いる場合は、ジエン系ゴム100重量部に対して、通常0.05～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.5～2重量部である。酸化亜鉛の配合割合がこの範囲にある時に、引張強度及び加工性の特性が高度にバランスされ好適である。

その他の配合剤の例としては、例えば、シランカップリング剤以外のカップリング剤：ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シリコンオイルなどの活性剤；炭酸カルシウム、タルク、クレーなどの充填剤；プロセス油、ワックスなどが挙げられる。

本発明のゴム組成物は、常法に従って各成分を混練することにより得ることができる。例えば、加硫剤と加硫促進剤を除く配合剤とジエン系ゴムを混合後、その混合物に加硫剤と加硫促進剤を混合してゴム組成物を得ることができる。加硫剤と加硫促進剤と除く配合剤とジエン系ゴムの混合温度は、通常80～200℃、好ましくは100～190℃、さらに好ましくは140～180℃であり、混合時間は、通常、30秒以上であり、好ましくは1～30分間である。加硫剤と加硫促進剤の混合は、通常100℃以下、好ましくは室温～80℃まで冷却後行われ、その後、通常120～200℃、好ましくは140～180℃の温度でプレス加硫する。

25

44

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

42

実施例

以下に、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。これらの例中の部及び％は、特に断わりのない限り重量基準である。

5 各種の物性の測定は、下記の方法に従って行った。

(1) 重合体中の結合スチレン量は、JIS K6383 (屈折率法) に準じて測定した。

(2) 重合体中のブタジエン結合単位のビニル結合割合は、赤外分光法 (ハンプトン法) で測定した。

10 (3) ムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) は、JIS K6301 に準じて測定した。

(4) 引張強度は、JIS K6301 に準じて300%応力 (Kg/cm²) を測定した。この特性は、指数 (引張強度指数) で表示した。この値は、高い程好ましい。

15 (5) 耐発熱性は、レオメトリックス社製RDA-11を用い、1%ねじれ、20Hzで0℃と60℃のtanδを測定した。この特性は、tanδ0℃/tanδ60℃の値を比較例100とする指数 (発熱指数) で表示した。この値は、高い程好ましい。

20 (6) 加工性は、ロールへの巻き付き性とシリカの分散性を下記基準で評価し、その合計点で3ランクにランク付けし判断した。

○; 7~8点、

△; 5~6点、

×; 2~4点

① ロール巻き付き性:

25 4点; きれいに巻き付く、

3点; 僅かに浮き上がる、

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

45

43

2点; 巻き付くが、浮き上がる頻度が多い、

1点; 殆ど巻き付かない。

②シリカの分散性: (試料表面のSEM写真で評価)

4点; 均一に分散している、

5 3点; 粒子径に微差はあるが均一に分散している、

2点; 粒子径に大きな差が生じる、

1点; 殆ど分散していない。

(7) 帯電防止性は、10kV放電後の試料表面の帯電圧をネオスト
トメーターで測定(測定条件: 23℃±1℃、相対湿度50±5%、

10 試料40×40×2mm、電極との距離20mm)し、下記の基準
で評価した。

○; 殆ど検出できず、

△; +0.5kV未満、

×; +0.5kV以上。

15 [製造例1] (ジエン系ゴムNo. 1~12の製造)

ジエン系ゴムNo. 1及び2は、特開平1-101344号公報
に開示されている乳化重合方法に準じて、N,N-ジメチルアミノ
プロピルアクリルアミド(DAP)または2-ビニルピリジン(2VP)
などの極性基含有単量体を共重合して製造した。ジエン系ゴムNo.

20 1及び2の性状を表1に示した。

ジエン系ゴムNo. 3~12は、特公平6-18933号公報に
開示されているアニオン重合法に準じて、n-ブチルリチウムを開
始剤にしてブタジエンあるいはブタジエンとスチレンとを(共)重
合した後に、極性基含有の変性剤や多官能カップリング剤を反応さ

25 せて製造した。ジエン系ゴムNo. 3~12の性状を表1に示した。

46

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

44

表 1

サンプルNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
製法 (*1)	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
変性剤 (*2)	-	-	DAP	EAB	EAB	AST	EO	EO	NMC	NMP	NPP	NPP
変性率 (*3)	-	-	0.5	0.3	0.7	0.5	0.4	0.6	0.5	0.5	1.0	1.0
カップリング剤 (*4)	-	-	TMSi	TCSn	TCSn	TCSn	TMSi	TMSi	TMSi	TCSn	-	-
カップリング率 (*5)	-	-	0.5	0.7	0.3	0.5	0.6	0.4	0.5	0.5	-	-
ポリマー組成 (wt%)												
アクリル含有量	79.5	79.5	87	79	77	85	95	87	79	70	55	100
スチレン含有量	20	20	13	21	23	15	5	13	21	30	45	-
DAP(*6)含有量	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2VP(*7)含有量	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリマー特性												
1,2-ビニル量 (%)	18	18	70	63	40	30	75	72	65	50	25	80
ML _{inh} 100°C	60	60	50	50	50	50	80	80	80	80	80	50

15 脚注:

(*1) A ; 乳化重合、B ; アニオン重合

(*2) 変性剤:

DAP ; N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、

EAB ; 4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、

20 AST ; N, N-ジメチルアミノスチレン、

EO ; エチレンオキシド、

NMC ; N-メチル-ε-カプロラクタム、

NMP ; N-メチルピロリドン、

NPP ; N-フェニルピロリドン。

25 (*3) 変性剤 / n-ブチルリチウム (当量比)

(*4) カップリング剤:

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

47

45

TMSi ; テトラメトキシシラン、

TCSn ; 四塩化錫。

(* 5) カップリング剤 / n - ブチルリチウム (当量比)

(* 6) DAP ; N , N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

5 (* 7) 2VP ; 2 - ビニルピリジン

【製造例 2】 (ポリエーテル系重合体 No . 1 ~ 6 の製造)

ポリエーテル系重合体 No . 1 は特公昭 35 - 15797 号公報
に記載されている方法に準じて、またポリエーテル系重合体 No .
2 ~ 3 は特公昭 56 - 51171 号公報に記載されている方法に準
10 じて各々製造した。ポリエーテル系重合体 No . 4 ~ 6 は、特開昭
61 - 58488 号公報に記載されているスラリー重合法に準じて
製造した。より具体的には、以下のとおりである。

< ポリエーテル系重合体 No . 1 >

(触媒溶液の調製)

15 密栓した内容積 800 ml の耐圧ガラスボトルを窒素置換して、
トルエン 180 g 及びトリイソブチルアルミニウム 60 g を仕込んだ。
ガラスボトルを氷水に浸漬して冷却後、テトラヒドロフラン 109 .
1 g を添加攪拌した。次に、氷水で冷却しながら蒸留水 2 . 72 g
を添加攪拌した。この時、有機アルミニウムと水の反応によりボト
20 ル内圧力が上昇するので適時脱圧を実施した。次に、氷水で冷却し
ながらアセチルアセトン 15 . 1 g を添加攪拌した。得られた反応
混合物は 30 °C の温水浴内で 20 時間熟成反応して触媒溶液を得た。

(重合体の調製)

25 内容積 5 リットルの攪拌装置付きオートクレーブを窒素置換して、
トルエン 2250 g 、エチレンオキシド 180 g 、プロピレンオキ
シド 70 g を仕込んだ。内温を 50 °C に設定して触媒溶液 5 ml 添

48

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

46

加して反応を開始した。さらに、30分ごとに触媒溶液を5ml添加して反応を進行させた。触媒溶液を10回添加後、2時間の後反応を行った。重合反応率は85%であった。取り出した重合体溶液に4,4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-クレゾール)の5%のトルエン溶液42.5gを添加攪拌した。この重合体溶液を大量のn-ヘキサンに滴下して重合体を沈殿させた。溶剤から重合体を分離して、60℃にて真空乾燥を1晩行った。

(重合体の分析)

重合体の組成は、¹H-NMR分析により決定した。以下に記すポリエーテル系重合体は、全て同様に¹H-NMR分析による組成決定を行った。

<ポリエーテル系重合体No. 2>

(触媒溶液の調製)

密栓した内容積800mlの耐圧ガラスボトルを窒素置換して、トルエン180g及びトリイソブチルアルミニウム60gを仕込んだ。ガラスボトルを氷水に浸漬して冷却後、ジエチルエーテル224.2gを添加攪拌した。次に、氷水で冷却しながら正リン酸8.89gを添加攪拌した。この時、有機アルミニウムと正リン酸の反応によりボトル内圧力が上昇するので適時脱圧を実施した。次に、1,8-ジアザ-ビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7のギ酸塩8.98gを添加した。得られた反応混合物は30℃の温水浴内で1時間熟成反応して触媒溶液を得た。

(重合体の調製)

内容積5リットルの攪拌装置付きオートクレーブを窒素置換して、トルエン2250g、エチレンオキシド225g、アリルグリシジルエーテル25gを仕込んだ。内温を50℃に設定して触媒溶液4ml

49

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

47

添加して反応を開始した。さらに、30分ごとに触媒溶液を4ml
添加して反応を進行させた。触媒溶液を10回添加後、2時間の後
反応を行った。重合反応率は92%であった。取り出した重合体溶
液に4,4'-チオビス(6-ターシャリーブチルクレゾール)
5 の5%のトルエン溶液46gを添加攪拌した。この重合体溶液を大
量のn-ヘキサンに滴下して重合体を沈殿させた。溶剤から重合体
を分離して、60℃にて真空乾燥を1晩行った。

<ポリエーテル系重合体No. 3>

(重合体の調製)

10 内容積5リットルの攪拌装置付きオートクレーブを窒素置換して、
トルエン2250g、プロピレンオキシド235g、アリルグリシ
ジルエーテル15gを仕込んだ。内温を50℃に設定してポリエー
テル系重合体No. 2にて使用した触媒溶液3mlを添加して反応
を開始した。さらに30分ごとに触媒溶液を3ml添加して反応を
15 進行させた。触媒溶液を10回添加後、2時間の後反応を行った。
重合反応率は94%であった。取り出した重合体溶液に、4,4'-
チオビス(6-ターシャリーブチルクレゾール)の5%のトル
エン溶液47gを添加攪拌した。この重合体溶液に蒸気を吹き込ん
でスチームストリッピングにより溶剤と未反応モノマーを除去した。
20 得られた重合体は60℃にて真空乾燥を1晩行った。

<ポリエーテル系重合体No. 4>

(触媒溶液の調製)

内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブを窒素置換して、
トリイソブチルアルミニウム158.7g、トルエン1170g、
25 及びジエチルエーテル296.4gを仕込んだ。内温を30℃に設
定し、攪拌しながら正リン酸23.5gを徐々に添加した。さらに

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

48

トリエチルアミン12.1gを添加し60℃で2時間熱成反応し、触媒溶液を得た。

(重合体の調製)

内容積5リットルの攪拌機付きオートクレーブを窒素置換して、
5 n-ヘキサン2100gと触媒溶液63gを仕込んだ。内温を30℃に設定して、攪拌しながらエチレンオキシド264g、プロピレンオキシド30g、アリルグリシジルエーテル6g、n-ヘキサン300gからなる混合溶液の5%を添加した。1時間反応後、内温を60℃に設定して、混合溶液の残りの95%を5時間かけて連続的に添加した。添加終了後、2時間後反応を行った。重合反応率は90%であった。重合体の内部を確認したところ重合体のほぼ全量が重合体壁面と攪拌翼へ付着していたが、壁面及び攪拌翼に付着している重合体を回収した。得られた重合体は、金網にて溶剤を分離した後、60℃で真空乾燥を1晩行った。

15 <ポリエーテル系重合体No. 5>

(触媒溶液の調製)

内容積5リットルの攪拌機付きオートクレーブを窒素置換して、
20 n-ヘキサン2100gとポリエーテル系重合体No. 4の触媒溶液63gを仕込んだ。内温を30℃に設定して、攪拌しながらエチレンオキシド2g、プロピレンオキシド4g、n-ヘキサン6gからなる混合溶液を添加して1時間熱成した。

(重合体の調製)

上記の処理後の触媒溶液の内温を60℃に設定して、エチレンオキシド260g、プロピレンオキシド25g、アリルグリシジルエーテル15g、ノルマルヘキサン300gからなる混合溶液を5時間
25 かけて連続的に添加した。添加終了後、2時間後反応を行った。重

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

51

49

合反応率は96%であった。ポリエーテル系重合体No. 4に比較して得られた重合体はきれいなスラリー状態であり、オートクレーブ内壁面及び攪拌翼は非常にきれいであった。得られたスラリーに4, 4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-クレゾール)の5%のトルエン溶液57.6gを添加攪拌した。金網にて溶剤を分離した後、粉体状の重合体を40℃で真空乾燥1晩行った。きれいな粉体状の重合体サンプルを得た。

<ポリエーテル系重合体No. 6>

(触媒溶液の調製)

内容積5リットルの攪拌機付きオートクレーブを窒素置換して、n-ヘキサン2100gとポリエーテル系重合体No. 4の触媒溶液63gを仕込んだ。内温を30℃に設定して、攪拌しながらエチレンオキシド2g、プロピレンオキシド4g、n-ヘキサン6gからなる混合溶液を添加して1時間熟成した。

(重合体の調製)

上記の処理後の触媒溶液の内温を60℃に設定して、エチレンオキシド260g、プロピレンオキシド20g、アリルグリシジルエーテル20g、n-ヘキサン300gからなる混合溶液を5時間かけて連続的に添加した。添加終了後、2時間後反応を行った。重合反応率は95%であった。ポリエーテル系重合体No. 4に比較して、得られた重合体はきれいなスラリー状態であり、オートクレーブ内壁面及び攪拌翼は非常にきれいであった。得られたスラリーに4, 4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-クレゾール)の5%のトルエン溶液57gを添加攪拌した。金網にて溶剤を分離した後、粉体状の重合体を40℃で真空乾燥1晩行った。きれいな粉体状の重合体サンプルを得た。

52

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

50

これらの結果を表2に示す。

表 2

ポリエーテル系重合体No.	1	2	3	4	5	6
ポリマー組成 (wt%)						
EO (*1)含有量	70	97	—	90	90	90
PO (*2)含有量	30	—	97	9	7	5
AGE(*3)含有量	—	3	3	1	3	5
ポリマー特性						
ML ₁₀₀ , 100℃	70	70	70	90	98	95

脚注:

(*1) EO; エチレンオキシド

(*2) PO; プロピレンオキシド

(*3) AGE; アリルグリシジルエーテル

[実施例1～9、比較例1～2]

原料ゴムとして、市販品の表4に記載のジエン系ゴム、製造例1で作成したジエン系ゴムNo. 1～6及び製造例2で作成したポリエーテル系重合体No. 5を用い、表3の配合処方に基づいて、容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、原料ゴムの全量、シリカの半量及びシランカップリング剤の半量を170℃で2分間混合後、硫黄と加硫促進剤を除く残りの配合剤を添加し、同温度で2分間混練した。

次に、得られた混合物と、硫黄及び加硫促進剤を50℃のオープンロールに加えて混練した後、160℃で30分間プレス加硫して試験片を作成し、各物性を測定した。結果を表4に示した。

25

53

WO 97/39855

PCT/JP97/01333

51

表 3

配合1	一回目	二回目	三回目
原料ゴム	全量	—	—
シリカ	半量	半量	—
5 シリカ処理剤 (*1)	2.5	2.5	—
ポリエーテル系重合体	—	全量	—
ステアリン酸	—	1.8	—
酸化亜鉛	—	1.3	—
14 脂肪酸 (*2)	—	15	—
ワックス	—	5	—
10 老化防止剤 (*3)	—	2	—
硫黄	—	—	1.4
加硫促進剤 (*4)	—	—	2.5

脚注:

(* 1) S i 6 9 (デグッサ社製)

15 (* 2) サンセン 4 1 0 (日本石油社製)

(* 3) ノクラック 6 C (大内新興社製)

(* 4) ノクセラー C Z (大内新興社製)

20

25

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

52

表 4

	実 施 例									比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
5	<u>原料ゴム(部)</u>										
	SBR1502 (*1)	100	100	100	-	-	-	-	-	-	100
	ジエン系JANo. 1	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
	ジエン系JANo. 2	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	ジエン系JANo. 3	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
	ジエン系JANo. 4	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
	ジエン系JANo. 5	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
10	ジエン系JANo. 6	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100
	<u>配合成分(部)</u>										
	ネオプレン系 重合体No. 5	1	5	10	5	5	5	5	10	10	-
	シリカ (*2)	-	65	65	65	65	65	65	65	-	-
15	シリカ (*3)	65	-	-	-	-	-	-	-	65	65
	引張強度指数 (*4)	108	122	115	138	142	133	145	164	125	114
	発熱指数 (*4)	108	128	113	167	167	215	288	664	115	105
	帯電防止性	△	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	加工性	△	○	○	○	○	○	○	○	○	×

脚注:

- 20 (*1) スチレンブタジエン共重合ゴム (スチレン量 23.5%、
ムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) = 50; 日本ゼオン社製)
- (*2) Z1165MP (窒素吸着比表面積 = 175 m²/g; ロー
ヌプーラン社製)
- (*3) ニプシルAQ (窒素吸着比表面積 = 200 m²/g; 日本シ
25 リカ社製)
- (*4) これらの指数は、比較例 2 を 100 とした。

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

55

53

表4の結果から、本発明のゴム組成物（実施例1～9）は、引張強度、耐発熱性、及び加工性のいずれの特性も優れ、かつ帯電防止性にも充分優れていることがわかる。また、ポリエーテル系重合体の配合量は、ジエン系ゴム100重量部に対して1重量部でも改質の効果が発揮されること（実施例1）、ジエン系ゴムとして極性基含有ジエン系ゴムを用いた時に引張強度、耐発熱性及び加工性の特性がより高度にバランスされること（実施例4～9）、さらに、比表面積の小さなシリカを配合した時にさらに引張強度、耐発熱性及び加工性がさらに高度にバランスされること（実施例2～8）などがわかる。それに対し、ポリエーテル系重合体を添加しないジエン系ゴムとシリカのゴム組成物（比較例1～2）は、加工性に劣り、かつ引張強度や耐発熱性も充分でなく、しかも帯電するという問題のあることがわかる。

〔実施例10～14、比較例3〕

原料ゴムとして、市販品の表6記載のジエン系ゴム、製造例1で作成したジエン系ゴムNo. 7～11及び製造例2で作成したポリエーテル系重合体No. 5を用い、表5の配合処方に基づいて、容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、原料ゴムの全量、シリカの半量及びシランカップリング剤の半量を170℃で2分間混合後、硫黄と加硫促進剤を除く残りの配合剤を添加し、同温度で3分間混練した。

次に、得られた混合物と、硫黄及び加硫促進剤を50℃のオープンロールに加えて混練した後、160℃で30分間プレス加硫して試験片を作成し、各物性を測定した、結果を表6に示した。

表 5

5	配合 2	一回目	二回目	三回目
10	原料ガム	全量	—	—
	シリカ (*1)	20	20	—
	シリカカップリング剤 (*2)	2	2	—
	ポリエーテル系重合体	—	変量	—
	ステアリン酸	—	2.5	—
	酸化亜鉛	—	1.5	—
	フッ素 (*3)	—	10	—
	ワックス	—	2	—
	老化防止剤 (*4)	—	2	—
	硫黄	—	—	1.2
20	加硫促進剤 (*5)	—	—	0.1
	加硫促進剤 (*6)	—	—	2

脚注:

15 (*1) ウルトラシル VN 3 (窒素吸着比表面積 = $175 \text{ m}^2/\text{g}$;

デグッサ社製)

(*2) Si 69

(*3) フッコール M (富士興産社製)

(*4) ノクラック 6 C

20 (*5) ノクセラー D (大内新興社製)

(*6) ノクセラー CZ

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

55

表 6

	実 施 例					比較例
	10	11	12	13	14	3
<u>原料ゴム(部)</u>						
ジエン系JANo.7	70	-	-	-	-	70
ジエン系JANo.8	-	70	-	-	-	-
ジエン系JANo.9	-	-	60	-	-	-
ジエン系JANo.10	-	-	-	60	-	-
ジエン系JANo.11	-	-	-	-	60	-
IR2200 (*1)	30	30	40	40	40	30
<u>styrene系重合体(部)</u>						
styrene系重合体No.5	5	5	5	5	5	-
引張強度指数 (*2)	105	125	135	141	148	100
発熱指数 (*2)	108	120	135	146	159	100
帯電防止性	○	○	○	○	○	×
加工性	○	○	○	○	○	△

脚注:

(*1) ポリイソプレンゴム [ムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃)
= 100; 日本ゼオン社製]

(*2) これらの指数は、比較例3を100とした。

表6の結果より、ジエン系ゴムとしてスチレン含有量やブタジエン結合部分のビニル結合量の異なる種々のスチレンブタジエン共重合ゴムを用いても本発明のゴム組成物(実施例10~14)は、引張強度、耐発熱性及び加工性のいずれの特性にも十分に優れ、かつ帯電防止性にも十分に優れることがわかる。また、スチレンブタジエン共重合ゴムのスチレン含有量が10~50%、より好ましくは15~40%の範囲内にある時に、引張強度と耐発熱性が高度にバ

58

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

56

ランスされることがわかる。

[実施例 15 ~ 21、比較例 4]

原料ゴムとして、市販品の表 8 記載のジエン系ゴム、製造例 1 で作成したジエン系ゴム No. 4 及び 12、並びに製造例 2 で作成したポリエーテル系重合体 No. 1 及び No. 3 ~ 6 を用い、表 7 の配合処方に基づいて、容量 250 ml のブラベンダータイプミキサー中で、原料ゴムの全量、シリカの半量及びシランカップリング剤の半量を 170℃ で 2 分間混合後、硫黄と加硫促進剤を除く残りの配合剤を添加し、同温度で 3 分間混練した。

次に、得られた混合物と、硫黄及び加硫促進剤を 50℃ のオープンロールに加えて混練した後、160℃ で 30 分間プレス加硫して試験片を作成し、各物性を測定した、結果を表 8 に示した。

表 7

配合 3	一回目	二回目	三回目
原料ゴム	全量	-	-
シリカ (*1)	30	30	-
シランカップリング剤 (*2)	2	2	-
ポリエーテル系重合体	-	変量	-
ジエチルジシラン	-	変量	-
ステアリン酸	-	2	-
酸化亜鉛	-	1	-
シリカ-ポリイミド	-	10	-
ワックス	-	5	-
老化防止剤 (*3)	-	2	-
硫黄	-	-	1.1
加硫促進剤 (*4)	-	-	0.5
加硫促進剤 (*5)	-	-	2

WO 97/39655

PCT/JP97/01333

57

脚注:

(*1) Z 1 1 6 5 M P

(*2) S i 6 9

(*3) ノクラック 6 C

5 (*4) ノクセラー D

(*5) ノクセラー C Z

表 8

		実 施 例							比較例
		15	16	17	18	19	20	21	4
10	原料ゴム(部)								
	シリコン系ゴムNo. 4	75	75	75	75	75	75	75	75
	シリコン系ゴムNo. 12	-	-	-	-	-	25	-	-
	BR1220 (*1)	25	25	25	25	25	-	-	25
	NR (*2)	-	-	-	-	-	-	25	-
15	ポリイソプレン系重合体(部)								
	ポリイソプレン系重合体No. 1	3	-	-	-	-	-	-	-
	ポリイソプレン系重合体No. 3	-	3	-	-	-	-	-	-
	ポリイソプレン系重合体No. 4	-	-	3	-	-	-	-	-
	ポリイソプレン系重合体No. 5	-	-	-	6	-	5	-	-
	ポリイソプレン系重合体No. 6	-	-	-	-	5	-	5	-
20	ジエチレングリコール	-	-	-	-	-	-	-	3
	引張強度指数 (*3)	102	112	110	118	115	120	130	100
	発熱指数 (*3)	101	110	115	120	111	143	131	100
	帯電防止性	○	△	○	○	○	○	○	×
	加工性	○	○	○	○	○	○	○	×

脚注:

25 (*1) ポリブタジエンゴム [ムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃)
= 45; 日本ゼオン社製]

60

WD 97/39055

PCT/JP97/01333

58

(*2) 天然ゴム [ムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) = 60]

(*3) これらの指数は、比較例4を100とした。

表8の結果から、本発明のゴム組成物(実施例15~21)は、
引張強度、耐発熱性、及び加工性のいずれの特性も優れ、かつ帯電
防止性にも十分に優れていることがわかる。また、配合するポリエー
テル系重合体として、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和エポ
キシドを共重合体したものが、引張強度や耐発熱性などの特性を格
段に改良し(実施例16~21)、アリルグリシジルエーテルの含
有量が1~5重量%であるときに、それらの改善効果が最も高いこ
と(実施例17~19)、並びにエチレンオキシド含有量の高いも
のをを用いると帯電防止性が高度に改善されること(実施例15、17
~21)などがわかる。それに対し、ポリエーテル系重合体の代わ
りにジエチレングリコールを添加したゴム組成物(比較例4)は、
加工性に劣り、しかも引張強度や耐発熱性などの改良効果が充分で
なく、帯電防止効果もないことがわかる。

[実施例22、23、比較例5、6]

原料ゴムとして、市販品の表10記載のジエン系ゴム、製造例1
で作成したジエン系ゴムNo. 10及び製造例2で作成したポリエー
テル系重合体No. 2を用い、表9の配合処方に基づいて、容量250ml
のブラベンダータイプミキサー中で、原料ゴムの全量、ポリエー
テル系重合体の全量、シリカの半量及びシランカップリング剤の半量
を170℃で2分間混合後、硫黄と加硫促進剤を除く残りの配合剤
を添加し、同温度で3分間混練した。

次に、得られた混合物と、硫黄及び加硫促進剤を50℃のオーブ
ンロールに加えて混練した後、160℃で30分間プレス加硫して
試験片を作成し、各物性を測定した、結果を表10に示した。

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

61

59

表 9

配合 4		一回目	二回目	三回目
5	原料ゴム	全量	-	-
	ポリイソ系重合体	変量	-	-
	シリカ (*1)	半量	半量	-
	カーボンブラック (*2)	-	全量	-
	シリカ処理剤 (*3)	半量	半量	-
10	スチレン酸	-	3	-
	酸化亜鉛	-	1	-
	ワックス	-	10	-
	老化防止剤 (*4)	-	10	-
	硫黄	-	-	1.5
	加硫促進剤 (*5)	-	-	1.8

脚注:

(*1) Z 1 1 6 5 M P

15 (*2) シースト K H (東海カーボン社製)

(*3) S i 6 9 ; シリカ量の 8 重量%

(*4) ノクラック 6 C

(*5) ノクセラー C Z

20

25

62

W 97/39855

PCT/JP97/01333

60

表 10

	実施例		比較例	
	22	23	5	6
原料ゴム(部)				
5 シン系1A No. 10	80	80	80	80
NR (*1)	20	20	20	20
配合成分(部)				
ポリエーテル系重合体No. 2	5	5	-	-
カーボンブラック	5	10	5	30
シリカ	50	45	50	25
10 引張強度指数 (*2)	112	114	100	102
発熱指数 (*2)	115	106	100	91
帯電防止性	○	○	×	○
加工性	○	○	△	△

脚注:

- 15 (*1) 天然ゴム [ムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) = 50]
 (*2) これらの指数は、比較例 5 を 100 とした。

表 10 の結果から、本発明のゴム組成物 (実施例 22 及び 23) は、引張強度、耐発熱性、及び加工性のいずれの特性も優れ、かつ帯電防止性にも十分に優れていることがわかる。一方、ポリエーテル系重合体を添加しなくとも、カーボンブラックを配合することにより帯電防止性を改良できるが、耐発熱性に劣り、しかも引張強度や加工性の改善も十分でなく好ましくない (比較例 6)

20

産業上の利用可能性

- 25 本発明によれば、シリカ配合ゴム材料の特徴である良好な転動抵抗 (耐発熱性) を損なわずに、欠点とされていた引張強度及び加工

63

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

61

性が大幅に改善されたゴム組成物が提供される。しかも、本発明の
ゴム組成物は、帯電防止性にも十分に優れる特性を有している。し
たがって、本発明のゴム組成物は、それらの特性を活かす各種用途、
例えば、トレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタ
5 イヤ各部位への利用、あるいはホース、窓枠、ベルト、靴底、防振
ゴム、自動車部品などのゴム製品への利用、さらには、耐衝撃性ポ
リスチレン、ABS樹脂等への樹脂強化ゴムとして利用が可能にな
る。特に、本発明のゴム組成物は、上記特性を活かして、特に低燃
費タイヤのタイヤトレッドに優れるが、その他にもオールシーズン
10 タイヤ、高性能タイヤ、スタッドレスタイヤ等のタイヤトレッド、
サイドウォール、アンダートレッド、カーカス、ビード部等に使用
することができる。

15

20

25

64

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

62

請求の範囲

1. ジエン系ゴム (i) 100重量部に対して、ポリエーテル系重合体 (ii) 0.1~25重量を含有せしめてなるゴム組成物。
- 5 2. ジエン系ゴム (i) のムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100℃) が、10~200の範囲である請求項1記載のゴム組成物。
3. ジエン系ゴム (i) 中の共役ジエン単位の含有量が40重量%以上である請求項1または2記載のゴム組成物。
4. ジエン系ゴム (i) が、極性基含有ジエン系ゴム (i-A) 10 または極性基含有ジエン系ゴム (i-A) とその他のジエン系ゴム (i-B) である請求項1または2記載のゴム組成物。
5. 極性基含有ジエン系ゴム (i-A) が、共役ジエン単量体単位及び必要に応じてその他の共重合可能な単量体単位を含んでなるジエン系重合体の一部分に極性基が結合したものである請求項4 15 記載のゴム組成物。
6. 極性基が、ヒドロキシル基、オキシ基またはアミノ基である請求項5記載のゴム組成物。
7. ポリエーテル系重合体 (ii) が、主鎖にエーテル結合を有する重合体である請求項1または2記載のゴム組成物。
- 20 8. 主鎖にエーテル結合を有する重合体が、少なくとも1種のオキシラン化合物の付加重合体である請求項7記載のゴム組成物。
9. オキシラン化合物が、アルキレンオキシド、エピハロヒドリン及び不飽和エポキシドからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項8記載のゴム組成物。
- 25 10. ポリエーテル系重合体が、アルキレンオキシドの単独重合体、2種以上のアルキレンオキシドの共重合体、及びアルキレン

65

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

63

オキシドと不飽和エポキシドとの共重合体からなる群より選ばれる
少なくとも1種である請求項9記載のゴム組成物。

11. ポリエーテル系重合体(ii)のムーニー粘度(ML₁₊₁,
100℃)が、10～200の範囲である請求項1記載のゴム組成
5 物。

12. シリカをさらに含有せしめてなる請求項1～11のいず
れか1項に記載のゴム組成物。

13. シリカの配合割合が、ジエン系ゴム100重量部に対し
て、10～200重量部である請求項12記載のゴム組成物。

10 14. シリカの比表面積が、窒素吸着比表面積(BET法)で
50～400 m²/gである請求項12記載のゴム組成物。

15. カーボンブラックをさらに含有せしめてなる請求項12
記載のゴム組成物。

15 16. シランカップリング剤をさらに含有せしめてなる請求項
12記載のゴム組成物。

17. 加硫剤、加硫促進剤及び加硫活性化剤をさらに含有せし
めてなる請求項1または2記載のゴム組成物。

18. ジエン系ゴム100重量部に対して、加硫剤0.1～15
重量部、及び加硫促進剤0.1～15重量部を含有せしめてなる請
20 求項17記載のゴム組成物。

19. ゴム組成物がタイヤ用である請求項1～18のいずれか
1項に記載のゴム組成物。

25 20. エチレンオキシド50～98.9重量%、プロピレンオ
キシド1～35重量%、及び不飽和エポキシド0.1～15重量%
からなり、ムーニー粘度(ML₁₊₁, 100℃)が70～150であ
るエチレンオキシド・プロピレンオキシド・不飽和エポキシド三元

66

WO 97/39055

PCT/JP97/01333

64

共重合体。

5

10

15

20

25

67

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P97/01333															
<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl⁸ C08L9/00, C08K3/36, C08K3/04, C08K5/54, B60C1/00// (C08L9/00, C08L71:00)</p>																	
<p>B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl⁸ C08L9/00, C08L71/00, C08K3/36, C08K3/04, C08K5/54, B60C1/00</p>																	
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p>																	
<p>国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L</p>																	
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>J P, 4-275347, A (住友化学工業株式会社), 30. 9月. 1992 (30. 09. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</td> <td>1-3, 7, 10, 17-19</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>J P, 4-272944, A (東洋ゴム工業株式会社), 29. 9月. 1992 (29. 09. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</td> <td>1-3, 7, 10, 17-19</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>J P, 5-88897, B2 (東洋ゴム工業株式会社), 24. 12月. 1993 (24. 12. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</td> <td>1-3, 7, 12-15, 17-19</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>J P, 5-88898, B2 (東洋ゴム工業株式会社), 24. 12月. 1993 (24. 12. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)</td> <td>1-3, 7, 12-15, 17-19</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	X	J P, 4-275347, A (住友化学工業株式会社), 30. 9月. 1992 (30. 09. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 7, 10, 17-19	X	J P, 4-272944, A (東洋ゴム工業株式会社), 29. 9月. 1992 (29. 09. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 7, 10, 17-19	X	J P, 5-88897, B2 (東洋ゴム工業株式会社), 24. 12月. 1993 (24. 12. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 7, 12-15, 17-19	X	J P, 5-88898, B2 (東洋ゴム工業株式会社), 24. 12月. 1993 (24. 12. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 7, 12-15, 17-19
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号															
X	J P, 4-275347, A (住友化学工業株式会社), 30. 9月. 1992 (30. 09. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 7, 10, 17-19															
X	J P, 4-272944, A (東洋ゴム工業株式会社), 29. 9月. 1992 (29. 09. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 7, 10, 17-19															
X	J P, 5-88897, B2 (東洋ゴム工業株式会社), 24. 12月. 1993 (24. 12. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 7, 12-15, 17-19															
X	J P, 5-88898, B2 (東洋ゴム工業株式会社), 24. 12月. 1993 (24. 12. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 7, 12-15, 17-19															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日 25. 06. 97</p>		<p>国際調査報告の発送日 08.07.97</p>															
<p>国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 祥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3458</p>															

68

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/01333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ C08L9/00, C08K3/36, C08K3/04, C08K5/54, B60C1/00 // (C08L9/00, C08L71:00) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁶ C08L9/00, C08L71/00, C08K3/36, C08K3/04, C08K5/54, B60C1/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-275347, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), September 30, 1992 (30. 09. 92), Claim (Family: none)	1-3, 7, 10, 17-19
X	JP, 4-272944, A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), September 29, 1992 (29. 09. 92), Claim (Family: none)	1-3, 7, 10, 17-19
X	JP, 5-88897, B2 (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), December 24, 1993 (24. 12. 93), Claim (Family: none)	1-3, 7, 12-15, 17-19
X	JP, 5-88898, B2 (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), December 24, 1993 (24. 12. 93), Claim (Family: none)	1-3, 7, 12-15, 17-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" documents member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search June 25, 1997 (25. 06. 97)		Date of mailing of the international search report July 8, 1997 (08. 07. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.